

1/3/1

DIALOG(R)File 351:DERWENT

(c) 1999 DERWENT INFO LTD All rts. reserv.

003450298

WPI Acc No: 82-04931E/198203

Electrolytic prodn. of chlorine dioxide - where alkali metal chlorite soln. is circulated between the anode chamber and a stripping tank

Patent Assignee: JAPAN CARLIT CO LTD (JCAR)

Number of Countries: 004 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 56158883	A	19811207	JP 8063121	A	19800513		198203 B
DE 3118795	A	19820311	DE 3118795	A	19810512		198211
JP 84006915	B	19840215					198410
US 4432856	A	19840221	US 81258545	A	19810428		198410
US 4456510	A	19840626	US 82443189	A	19821122		198428
CA 1184873	A	19850402					198518
DE 3118795	C	19870409					198714

Priority Applications (No Type Date): JP 8063121 A 19800513
Language, Pages: JP 56158883 (9)

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭56-158883

⑫ Int. Cl.³
C 25 B 1/26
9/00

識別記号 庁内整理番号
6761-4K
6761-4K

⑬ 公開 昭和56年(1981)12月7日

発明の数 2
審査請求 有

(全 9 頁)

⑭ 二酸化塩素の電解製造方法およびその装置

⑮ 特 願 昭55-63121
⑯ 出 願 昭55(1980)5月13日
⑰ 発 明 者 村上勝幸
前橋市関根町238-10
⑱ 発 明 者 平形 薫
群馬県北群馬郡吉岡村大久保20
33
⑲ 発 明 者 石坂章臣

前橋市稲田町1021-1
⑳ 発 明 者 下田 慎一
群馬県勢多郡富士見村小沢527
-6-1
㉑ 発 明 者 板井玲一
前橋市六供町11
㉒ 出 願 人 日本カーリット株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目2
番1号
㉓ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名

明 細 書

1. (発明の名称)

二酸化塩素の電解製造方法およびその装置

2. (特許請求の範囲)

1. 亜塩素酸塩溶液を電気分解して二酸化塩素を製造する方法において、陽極室側の陽極室とストリップング槽間で循環している陽極液を陽極室へ導入する前に、陽極液の一部により中和して陽極液 pH を 3〜8 に調節し、次いで供給槽からの亜塩素酸塩溶液を混合して亜塩素酸イオン濃度を 10〜40 g/l に調節して陽極室に導入し、一方陰極室と陽極槽との間に陽極液を循環させて電気分解し、生成した二酸化塩素を溶解する陽極液をストリップング槽へ戻し、ストリップング槽から陽極液の一部を取り出して補助ストリップング槽を経て系外に排出し、空気を補助ストリップング槽、ストリップング槽、供給槽に順次通過させ、二酸化塩素を含有させて系外に排出し、一方陰極液を陽極室から陽極槽に戻し、陽極槽で希釈水を添加し、陰極液の一部を系外に排出するこ

(1)

とを特徴とする二酸化塩素の電解製造方法。

2. 陽極液の一部により中和して陽極液 pH を 3〜8 に調節する特許請求の範囲第 1 項記載の二酸化塩素の電解製造方法。

3. 電解槽の陽極が陽イオン交換膜である特許請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の二酸化塩素の電解製造方法。

4. 亜塩素酸塩溶液を供給し、かつ共存する塩素がある場合それを二酸化塩素に転化する供給槽；陽極液の一部により pH を 3〜8 に調節した陽極液と供給槽からの亜塩素酸塩溶液との混合液を電気分解する電解槽；電解槽で生成した二酸化塩素を溶解する陽極液を循環し、補助ストリップング槽からの空気により二酸化塩素を追い出すストリップング槽；ストリップング槽から排出する陽極液の一部を空気により最初に二酸化塩素を追い出し、陽極液の一部系外に排出する補助ストリップング槽；および陽極槽からの陽極液を循環させ、希釈水を添加し、陽極液の一部を系外に排出する循環槽からなることを特徴とする二酸化

(2)

化塩素の電解型装置。

3. (略明の詳明な説明)

この略明は、紙パルプの漂白、飲料水の消毒あるいは脱臭などに用いられる二酸化塩素の電解製造方法に関するもので、陽極電解槽の陽極室にアルカリ金属の亜塩素酸塩溶液を供給しつつ電氣分解することにより、二酸化塩素を製造する方法に関するものである。

二酸化塩素は、塩素酸塩または亜塩素酸塩を原料として発生させる化学的方法と、亜塩素酸塩の電氣分解により発生させる方法とがある。塩素酸塩から二酸化塩素を得る方法は、強酸溶液中で塩素酸塩に還元剤を作用させるもので、還元剤の種類により種々の発生法があり、代表的な例として還元剤に食塩を用いた方法がある（たとえば米国特許公報 3,563,702 号；1971）。また、亜塩素酸塩から二酸化塩素を得る方法は、化学法と電解法があり、化学法には、亜塩素酸塩の電氣分解による方法（たとえばスイス国特許公報 527,126 号；1972）、亜塩素酸塩と塩素

(3)

以下の化学法による装置は、副反応を伴い二酸化塩素発生反応の制御が複雑であるために生成量のコントロールがむずかしく、多大の装置費と労力を必要とし、また、安全性に欠ける欠点がある。その点、電解発生方法は小規模装置に適し、副反応も少なく純粋な二酸化塩素が得られ、貯水場における水質の変化や滞留時間等に応じてその生成量を電解電流により容易に調節でき、簡単な装置で行なえる利点がある。また、二酸化塩素は高濃度になると腐蝕を起す危険性があるが、電解法では停電などで空気の吹き込みが停止した場合にも、化学法と異なり同時に二酸化塩素の発生が中断でき、きわめて安全である。

従来、二酸化塩素の電解発生方法としては、陽極電解槽の陽極室の亜塩素酸塩溶液を、亜塩素酸塩分が少なくなるまで電解したのち、陽極液を新液と交換して電解を再開する回分法と、陽極室に亜塩素酸塩溶液を連続的に供給しながら電解し、陽極室の亜塩素酸塩濃度を一定に保つ連続法が知られている。

(5)

特開昭56-158883(2)

の反応による方法（たとえば米国特許公報 2,086,624 号；1972）などがある。また、電解法には、亜塩素酸塩溶液を陽極液とし、苛性アルカリあるいは食塩溶液を陰極液として陽極電解して二酸化塩素を得る方法である（たとえば米国特許公報 3,763,006 号；1973）。これらいずれの方法においても、二酸化塩素は 15 体容量）以上の濃度のものは発生し易いから、通常空気などの不活性ガスでうすめて取り出される。

化学的発生方法、特に塩素酸塩を使用する場合は、主としてパルプ漂白に使用され、比較的大規模に行なわれる場合が多い。最近飲料水の消毒において、以前から使用されている液体塩素は注入により発がん物質とされているトリハロメタン（THM、主としてクロロホルム）を水中に生成し易いため、これに代り二酸化塩素の使用が注目されている（水道協会雑誌 546, Mar. 1980 P.123~124）。このような貯水場における適用では、どうしても小規模装置が必要となる。たとえば、二酸化塩素発生量が概略 100 kg/日

(4)

前記回分法においては、通常 1~3 日毎に行なう液交換時に運転が中断され、連続的に二酸化塩素が得られない欠点がある。このため、液交換の間隔を長くすれば多量の液が必要となり、装置経費、設置面積が増大する。さらに、この液交換時の排液中には、かなりの濃度の亜塩素酸塩と二酸化塩素が溶存するため亜塩素酸塩の利用率が低く、かつ、一度に大量に排出されるため、この排液の処理が煩わしく、人件費もかさむことになる。また、前記連続法においては、二酸化塩素は一定濃度のものが得られるが、連続排出される液中に溶存する二酸化塩素の損失が多く、また、この排液処理が困難であり、さらに亜塩素酸塩の利用率が低いなどの欠点があつた。なお、亜塩素酸塩の利用率を高める目的で、亜塩素酸塩の電解した排液中に亜塩素酸塩の結晶を添加して濃液溶液にし、これを供給液として使用する連続法があるが、この方法も結晶中の含有塩類や電解工程での生成塩類が徐々に蓄積されるため、いずれ液交換を必要があり、また、結晶の定量供給が困難で煩雑で

(6)

ある。

従つて、連続的に一定量の二酸化塩素が得られ、装置もコンパクトに設計でき、運転が簡単で、排出される残渣の処理が容易で、亜塩素酸塩の利用率高かつ電流効率の良い二酸化塩素の電解方法が熟望されている現状である。

本発明者は鋭意研究努力の結果、アルカリ金属の亜塩素酸塩溶液を陽極電解槽の陽極室とストリッピング槽との間に循環させて電気分解することにより、二酸化塩素を発生させる電解方法を見出し、前記目的を達したものである。

すなわち、本発明は、亜塩素酸塩溶液を電気分解して二酸化塩素を発生する方法において、アルカリ金属の亜塩素酸塩溶液を供給槽へ供給し、該供給槽から溢流した亜塩素酸塩溶液を陽極電解槽の陽極室とストリッピング槽間に循環している陽極液（陽極液の一部によりpHが調整済）に陽極室へ導入前の混合点で混合させて陽極室へ送液し、該陽極室で電気分解して前記ストリッピング槽へ循環し、さらに、該ストリッピング槽か

(7)

を有するチタンなどの基体上の陽極室露表面に白金貴金属、その合金、または、それらの酸化物、マグネタイト、フェライトなど、一層の陽極触媒活性被膜が施される。また、隔膜としては、磁器隔膜、アスベスト、陽イオン交換膜などが用いられ、好ましくは選択透過性、耐久性などがすぐれたフルオロカーボン系の陽イオン交換膜が通している。好適な電解槽構造としては、単極式より複極式、フィルタープレス型がコンパクトでよい。

供給管8から連続して供給されたアルカリ金属の亜塩素酸塩溶液は、供給槽9の底部に近い所で開放される。なお、アルカリ金属としてはナトリウム、カリウム、リチウムなどが使用され、通常ナトリウムが一般的である。供給槽9から亜塩素酸塩溶液は配管10を通過して流下し、ストリッピング槽11から陽極電解槽1への陽極液供給管12内の混合点13で陽極液の一部によりそのpHを調節した陽極液と混合されて陽極室6、6'へ導かれ電気分解されたのち、陽極液戻し管14を通過してふたたびストリッピング槽11へ戻

(9)

特開56-158883(3)

ら溢流した陽極液を補助ストリッピング槽を経て系外に排出し、また、空気を補助ストリッピング槽に導入したのち、ストリッピング槽に導いて生成二酸化塩素を追い出し、さらに、供給槽を通過させて前記二酸化塩素を含有せしめて系外に取り出し、また、前記陽極電解槽の陽極室と陽極槽の間に陽極液を循環させ、該陽極槽に希釈水を添加し、陽極液の一部を系外に排出させ、かつ、陽極液の一部を前記陽極電解槽に前記亜塩素酸塩溶液の混合点より以前の中継点で混合させる二酸化塩素の電解製造方法である。この方法は連続法に特に通じているが、特定の亜塩素酸イオン濃度では回分法にも適用できる。

図面によつて、本発明方法の一具体例を説明する。図面において、陽極電解槽1は複極式あるいは単極式が採られるが、複極式の場合（図2は極室数2の例）、ターミナル陽極2とターミナル陽極3および中間極4で構成され、各電極間に設けられた隔壁5、5'により陽極室6、6'と陽極室7、7'に区分される。電極は、電導性、耐食性

(8)

し腐蝕する。また、陽極液の一部は配管15を流下して補助ストリッピング槽16の底部で開放され、排出管17より系外に排出する。

一方、空気導入管18より導入された空気は、まず、補助ストリッピング槽16の下部で開放され、気液接触しながら溶存した二酸化塩素を追い出したのち、ガス管19を通過してストリッピング槽11に導かれ、ここで陽極液中に溶存した二酸化塩素を一定の気液平衡濃度まで追い出し、さらに、ガス管20を通過して供給槽9に導入し、ここからガス排出管21を経て系外に取り出し使用に供する。

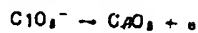
陽極槽22内の陽極液は、陽極液供給管23を流つて、前記陽極電解槽1の陽極室7、7'へ導かれて電気分解され、陽極液戻し管24を経て陽極槽22へ戻り、陽極槽22と陽極室7、7'の間を循環する。また、陽極液のアルカリ濃度の上昇を抑制するため、希釈水入口管25より陽極槽22へ希釈水を添加しながら電解し、陽極液の一部は排出管26より系外に排出し、一部は陽極液戻し

00

特開昭56-158883(4)

管24より分岐してアルカリ供給管27を経て送液し、陽極液供給管12内で亜塩素酸塩溶液の混合点28より以前の中和点13において陽極液と中和混合する。なお、陰極管22内へ塩酸を希釈水入口管25より供給し、生成するアルカリを中和してもよい。

陽極電解槽1に直流電流装置(図示せず)より直流を負荷すると、陽極室6, 6'において(1)式の電極反応が起こり二酸化塩素が生成する。陽極室7, 7'においては通常の食塩電解と同様、アルカリと水素が発生する。



(1)

(1)式により生成した二酸化塩素は、きわめて溶解性に富み、循環している陽極液に溶解し、ストリップング槽11内で吹き込まれた空気により、ストリップング槽内の気液平衡関係に従って液中濃度が下がり、追い出された二酸化塩素は空気との混合ガスとして取り出される。この際の生成二酸化塩素の電力当量は、亜塩素酸イオンの分解電圧がかなり低いことから低く、食塩のよ

00

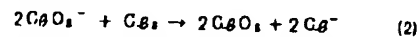
うな他の塩類が共存しても、亜塩素酸イオンの分解電圧は塩素イオンのそれより低く塩素が発生することはない。陽極電解槽1へ供給する亜塩素酸イオンの濃度が高ければ、通常陽極液pHは中性付近に保持されるが、亜塩素酸イオン濃度が約40 g/l以下になると、槽電圧が若干上昇して、亜塩素酸イオンと共存する塩素イオンが融合放電し、二酸化塩素とともに塩素が発生してくる。発生した塩素は速かに陽極液中に加水分解あるいは溶解し、生成された塩酸により陽極液pHが徐々に低下してくる。陽極液pHが2付近まで低下すると、二酸化塩素が生成するため亜塩素酸イオンがほとんどなくなり、塩素がガスとして発生してくる。従って、亜塩素酸塩の利用効率を高め、排出される陽極液中に亜塩素酸イオンをほとんど零にするためには、どうしても陽極液pHを下げざるをえず、陽極室6, 6'出口における陽極液pHを2以下にする必要がある。この陽極液pHを2以下にする原因は、陽極室6, 6'とストリップング槽の間を循環する陽極液流量によりなされる。通常、

01

亜塩素酸塩溶液は、電解槽に依じた電気化学的理論的理論消費亜塩素酸イオン量(1アンペア当り2.518g)に相当する量により流量と濃度を定めて供給されるが、この供給亜塩素酸イオン分が陽極室6, 6'以前で陽極液と希釈混合されて陽極室6, 6'に入り、ほぼ全量が電気化学理論的に分解消費されるとすると、陽極液流量は希釈混合後の亜塩素酸イオン濃度により決定される。すなわち、供給亜塩素酸イオン量を希釈混合後の所定亜塩素酸イオン濃度で除した値が陽極液流量となる。本発明ではこの希釈混合後の亜塩素酸イオン濃度は10~40 g/lに規制される。10 g/lより低い濃度では電流効率の低下が激しくなり、また、槽電圧が急上昇して経済的でない。一方40 g/lより高い濃度では陽極液pHの低下が生じず、また、陽極液濃度が少なくなることでより生成二酸化塩素が陽極液中に管14中で陽極液に対して溶解し切れなくなり、一部がガスとして存在するようになるため、爆発の危険性が增大して不利である。

02

陽極室6, 6'出口において陽極液pHを2以下にすると、二酸化塩素とともに塩素ガスが混入するようになるが、ストリップング槽11からの混合ガスは供給槽9の液中に導かれ、次式(2)により塩素は亜塩素酸イオンと反応して二酸化塩素に置換される。

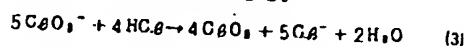


従って、排出される混合ガス中には塩素は含まれず、空気と二酸化塩素のみとなる。また、補助ストリップング槽16に加熱した陽極液中に存在した二酸化塩素と塩素は、導入した新鮮な空気により追い出され、排出液中に二酸化塩素は含まれず、電解により生成した二酸化塩素の損失はほとんどない。(2)式では塩素ガスにより供給された亜塩素酸イオンを消費するが、1モルの塩素から2モルの二酸化塩素を生成するため、電気化学理論的に損失はない。

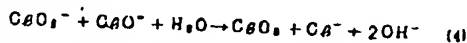
pHが2以下になつた陽極液は、ストリップング槽11から陽極室6, 6'へ循環される工程において、亜塩素酸塩溶液が希釈混合される以前で、

03

陽極室7、7'で発生されるアルカリにより中和混合される。この中和は陽極液pHが3〜8になるように調節される。pH3より低い値では発生した塩素の加水分解により生成された塩酸により混合された亜塩素酸イオンが次式(3)により、電解される前に活性分解され易くなる。この反応では5モルの亜塩素酸イオンから4モルの二酸化塩素しか得られず、経済的に損である。



一方、pH8以上では溶解した二酸化塩素が亜塩素酸イオンに戻り易くなるため不利である。好ましくはpH4〜7の範囲に中和することが望ましい。なお、発生塩素の加水分解により同時に生成された次亜塩素酸イオンは、陽極液pHが3〜8の範囲ではやはり混合された亜塩素酸イオンと次式(4)の反応を起し易いが、この反応では量的に損はない。



二酸化塩素発生量は電解電流にほぼ比例し、一定濃度の二酸化塩素が安定して得られ、この二酸

09

を用いて、装置は減圧下で運転した方が好ましい。また、陽極液槽あるいは貯留イオンの膜内移動を防止する目的で、陽極液より区別された陽極室と陽極室の圧力がほぼ均等になるように陽極槽22も吸引し、さらに、陽極液貯留量を陽極液のそれとほぼ同等にする必要がある。陽極室と貯留室の圧力差は、通常100mmHg以下、好ましくは50mmHg以下にして若干陽極液槽をプラスにし、水酸イオンの膜内移動を防止する。なお、陽極槽22を吸引するもう一つの目的は、生成水素ガスを陽極下流点以下の濃度に空気希釈することにある。

電解槽に負荷する直流と、亜塩素酸塩溶液の供給量を自動演算器に組み込むことにより、装置の運転、停止はもちろん、電解電流、空気の通気量を調節することにより、二酸化塩素の生成量および濃度を任意に調節することも可能である。

本発明の方法によれば、陽極電解槽の陽極室へ亜塩素酸塩溶液を、供給槽を経て供給しつつ電気を分解し、かつ、空気を補助ストリップ槽、ス

00

特開256-158803(5)

化塩素の濃度は、導入される空気の通気量により調節される。この二酸化塩素濃度は3〜15%（容積）に規制される。3%より低い濃度では通気量が膨大になり運転上に支障を来し、一方、15%より高い濃度では爆発を起こす危険性が増大し不安全である。好ましくは5〜12%の範囲に調節することが望ましい。また、ストリップ槽11の浴温度は10〜90℃の範囲で運転される。10℃より低い温度では電圧が急上昇して経済的に不利であり、一方、90℃より高い温度では塩槽の腐食、劣化が激化し、装置あるいは運転上に障害を生じる。好ましくは15〜80℃の範囲にコントロールするのが望ましい。なお、塩槽腐食に代えて陽イオン交換膜を使用すると、水酸イオンの陽極室への移動が少なく、従つて、陽極室で起こる塩素酸塩生成の副反応が抑制され、高い電流効率で電解できる。

また、二酸化塩素は不安定で、高濃度になると爆発を起こす危険性があるため、通常、ガス排出管21の直方に吸引ポンプあるいはエベクターを

00

トリップ槽さらに供給槽に順次通過させるとにより、運転の中断なく、塩素を含まない高純度、一定濃度の二酸化塩素を連続的に系外に取り出すことができる。その際、二酸化塩素濃度の変化は、電解電流の調節により容易に行なえる。塩素を含んだ二酸化塩素ガスも供給槽において精製されるので、亜塩素酸塩の分解率も高くできる。補助ストリップ槽において、残存二酸化塩素もほぼ完全に回収され、亜塩素酸塩の利用率は100%近く、連続的に系外に排出される腐液も中和する程度で放流できる。なお、この連続電解方法は電流効率が88〜90%と優れている。このように本発明の方法は操作が簡単で自動化も容易であり、人手も著しく低減できる。

さらに、本発明を実施例について説明する。

実施例 1

第1図の如く構成された二酸化塩素の連続電解製造装置において、供給槽、ストリップ槽、補助ストリップ槽および陽極液の循環槽は、それぞれ内径200×高さ450mm、内径250

00

×高さ600mm、内径200×高さ500mmおよび内径200×高さ500mmの装置用と装置用槽で、空気導入管、ガス管などのガス配系統はすべて13Aの装置用と、配管、配管供給管などの液流系統はすべて16Aの装置用にて配管した。

陰極電解槽は、隔膜としてデュポン社製のスルホン化フルオロカーボン系の陽イオン交換膜(Nafion)を使用し、この陽イオン交換膜で区別した陽極室と陰極室とで構成される電解室を5組積層したフィルタープレス型で、通電方式は複極式の構造を有する。組立時の外形寸法は高さ550×幅350×厚み250mmで、電極基体は3mm厚のチタン板を用い、陽極室側の表面に白金被膜を施したものを使用した。

供給する、陽極液の亜塩素酸ソーダ溶液は、亜塩素酸イオンとして225g/l、および塩化ナトリウムとして20~25g/l含有するものを使用し、陰極液は25g/lの苛性ソーダ水溶液を使用した。陽極液と陰極液はそれぞれのマグネットポンプにより循環し、また、空気はナツシユポンプ

09

0.3g/l、 NaCl 30~40g/l、 Na_2CO_3 を10~20g/l含有しており、亜塩素酸イオンの利用率は99.9%であった。

なお、希釈水の投入量は45l/minで、陰極液の循環槽内のアルカリ濃度は2.4~2.5g/lとほぼ一定であった。

実験例 2~4

希釈混合後の亜塩素酸イオン濃度、陰極液濃度、中和混合後の陽極液pHおよびストリップ槽の浴温度を変えた以外は実験例1に準じた。得られた結果を第1表に示す。

特開昭56-158883(6)

により補助ストリップ槽に導入した。

陰極電解槽に供給する電解電流を100A、供給槽に供給する亜塩素酸ソーダ溶液の流量を93ml/min、また、空気の通気量を67l/min(N.T.P.)として約3週間連続運転した。この際、陰極液槽への希釈混合後の亜塩素酸イオン濃度を20g/lとするため、陰極液濃度を約1.0g/lとし、また、衛生アルカリにより陰極液のpHを亜塩素酸イオンが希釈混合される以前で、約5になるように中和混合し、さらに、ストリップ槽の浴温度が約40℃になるようにコントロールした。

電解中、陰極電解槽の陽極室出口におけるpHは約1.3となり、生成二酸化塩素はモル濃度100%で、その濃度は約10.1%でほぼ一定に推移し、発生量は約1.12kg- ClO_2 /hrで連続して得られた。運転中における陰極電解槽の平均槽電圧は約5.3V、平均電流効率は88.9%であった。生成二酸化塩素中に塩素は実質的に検出されなかった。また、排出される陽極液中には NaClO_2 の

10

20

特開256-158883(7)

図 1 表

実施例	希釈後の CaO_3^- (g/l)	陽極液量 (g/min)	中和後の pH	浴温 ($^{\circ}\text{C}$)	陽極室 出口 pH	CaO_3^- 濃度 (V%)	CaO_3^- 発生量 (kg/h)	槽電圧 (V)	電流効率 (%)	CaO_3^- 利用率 (%)	生成 CaO_3^- 中の CaO_3^- 濃度 (V%)
2	3.5	0.6	5.0	40	1.8	10.2	1.13	5.1	89.8	99.5	0
3	2.0	1.0	7.0	40	1.5	10.0	1.11	5.3	88.2	99.8	0
4	2.0	1.0	5.0	70	1.1	10.2	1.13	4.7	89.8	99.9	0

比較例 1

供給槽を設けなかったことを除いて、実施例 1
に準じた。得られた結果を図 2 表に示す。

図 2 表

比較例	希釈後の CaO_3^- (g/l)	陽極液量 (g/min)	中和後の pH	浴温 ($^{\circ}\text{C}$)	陽極室 出口 pH	CaO_3^- 濃度 (V%)	CaO_3^- 発生量 (kg/h)	槽電圧 (V)	電流効率 (%)	CaO_3^- 利用率 (%)	生成 CaO_3^- 中 の CaO_3^- 濃度 (V%)
1	2.0	1.0	5.0	40	1.3	9.0	1.01	5.2	80.2	99.9	0.5

20

比較例 2~5

希釈混合後の亜硫酸根イオン濃度、陽極液量
液量および中和混合後の陽極液 pH を変えた以外
は実施例 1 に準じた。得られた結果を図 2 表に示
す。

20

特開56-158883(8)

第 2 表

比較例	希釈後の CaO ₂ ⁻ (g/g)	隔膜位置 (g/giv)	中和後の pH	隔膜室 出口pH	CaO ₂ 濃度 (V%)	CaO ₂ 発生量 (kg/h)	槽電圧 (V)	電流効率	析出液 CaO ₂ ⁻ (g/g)	CaO ₂ ⁻ 利用率 (%)	生成CaO ₂ 中 のCa ₂ 濃度 (V%)
2	5	4.0	5.0	1.2	9.4	1.04	5.9	82.6	0.2	99.9	U
3*	50*	0.4	5.0	—	—	—	—	—	—	—	—
4	20	1.0	13(中和なし)	0.9	8.5	0.94	6.2	74.7	0.2	99.9	0
5	20	1.0	9.0	2.2	9.0	1.00	5.2	79.7	5.5	98.5	0

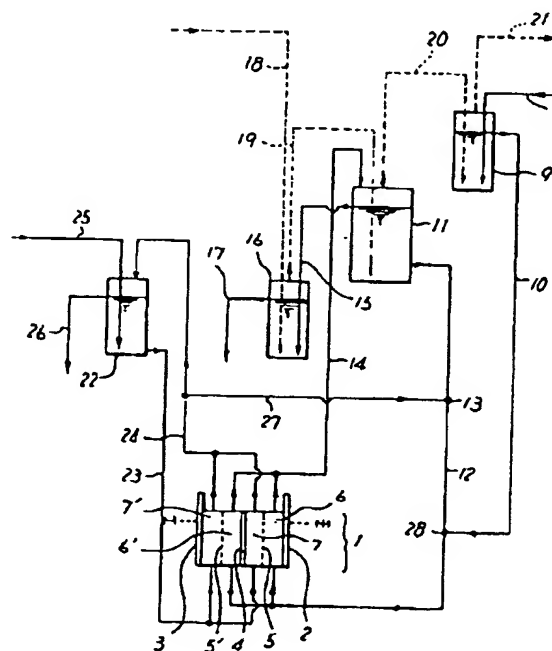
* 生成二酸化塩素が隔膜液反し管中で隔膜液に対して溶解し切れなくなり、一部がガスとして存在し、爆発の危険性が増大したので試験を中止した。

20

4. [図面の簡単な説明]

添付図面は本発明の一具体例の概略回路図である。

- 1…隔膜電解槽、 2…ターミナル陽極、
3…ターミナル陰極、 4…中間極、
5, 5'…隔膜、 6, 6'…陽極室、
7, 7'…陰極室、 9…供給管、
11…ストリップング管、
16…補助ストリップング管、
22…隔膜管。



特許出願人 日本カーリット株式会社
代理人 井原士 島根 三 (外2名)

25

手 続 補 正 書

昭和56年 6 月 6 日

特許庁長官 島 田 春 樹 殿

1. 事件の表示

昭和55年特許第 63121 号

2. 発明の名称

二酸化塩素の電解製造方法およびその装置

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所

名 称 日本カーリット株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

氏 名 新大寺ビル206号室(電話 270-6641-6)

(2770) 弁護士 島 根 浩 三

5. 補正の対象

明細書の〔特許請求の範囲〕、〔発明の詳細な説明〕の編

6. 補正の内容

別紙の通り

酸化塩素の電解製造方法。

2. 循環陰極液の一部により中和して陽極液 pH を 4~7 に調節する特許請求の範囲第 1 項記載の二酸化塩素の電解製造方法。

3. 電解槽の陰極が陽イオン交換膜である特許請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の二酸化塩素の電解製造方法。

4. 亜塩素酸塩溶液を供給し、かつ共存する塩素がある場合それを二酸化塩素に転化する供給槽；循環陰極液の一部により pH を 3~8 に調節した循環陽極液と供給槽からの亜塩素酸塩溶液との混合液を電気分解する電解槽；電解槽で生成した二酸化塩素を貯存する陽極液を循環し、補助ストリップング槽からの空気により二酸化塩素を追い出すストリップング槽；ストリップング槽から排出する陽極液を導入し、新鮮な空気により二酸化塩素を追い出し、陽極液の一部を系外に排出する補助ストリップング槽；および陰極室からの陰極液を循環させ、希釈水を添加し、陰極液の一

(1)

特開昭56-158883(9)

(別紙)

(1) 〔特許請求の範囲〕を次の通りに訂正します。

「1. 亜塩素酸塩溶液を電気分解して二酸化塩素を製造する方法において、陽極電解槽の陽極室とストリップング槽間で循環している陰極液を陽極室へ導入する前に、循環陰極液の一部により中和して陽極液 pH を 3~8 に調節し、次いで供給槽からの亜塩素酸塩溶液を混合して亜塩素酸イオン濃度を 10~40 g/l に調節して陽極室に導入し、一方陰極室と循環槽との間に陰極液を循環させて電気分解し、生成した二酸化塩素を貯存する陽極液をストリップング槽へ戻し、ストリップング槽から陰極液の一部を取り出して補助ストリップング槽を経て系外に排出し、空気を補助ストリップング槽、ストリップング槽、供給槽に順次通わせ、二酸化塩素を含有させて系外に取り出し、一方陰極液を陰極室から循環槽に戻し、循環槽で希釈水を添加し、陰極液の一部を系外に排出することを特徴とする二

(1)

部を系外に排出する循環槽からなることを特徴とする二酸化塩素の電解製造装置。」

(2) 明細書を下記のように訂正します。

頁	行	原記載	訂正記載
5	下 6	亜塩素酸塩溶液	亜塩素酸塩溶液
13	2	1 アンペア当	1 アンペア当
15	11	易いく	易く
15	下 3	$ClO_2^- + ClO^- + H_2O$ $\rightarrow ClO_2 + Cl^- + 2OH^-$	$2ClO_2^- + ClO^- + H_2O$ $\rightarrow 2ClO_2 + Cl^- + 2OH^-$
18	下 4	第 1 図	添付図 1 に記載
23	4	第 2 表	第 3 表
24	1	第 2 表	第 3 表

以 上

(2)